

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 4/36

H01M 4/58 H01M 4/04

H01M 10/38 H01M 10/40



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03106878.2

[43] 公开日 2003 年 9 月 17 日

[11] 公开号 CN 1442915A

[22] 申请日 2003.3.6 [21] 申请号 03106878.2

[30] 优先权

[32] 2002.3.6 [33] KR [31] 0011952/2002

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 金昌燮 金柱衡 朴彦植

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

权利要求书 4 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 锂电池的负极活性物质及负极的制备方法以及这种锂电池

[57] 摘要

本发明公开了一种可充电锂电池的负极活性物质组合物,采用该组合物制备可充电锂电池负极的方法,以及采用该组合物的可充电锂电池。该负极活性物质组合物包括负极活性物质,能够在充放电期间于负极上形成表面电解质界面膜的添加剂,粘合剂,以及有机溶剂。

1. 一种负极活性物质组合物, 包括:
包含碳质材料的负极活性物质;
- 5 能够在充放电期间于负极上形成表面电解质界面膜的添加剂;
粘合剂; 及
有机溶剂。
2. 权利要求 1 的负极活性物质组合物, 其中所述添加剂为含 S 的化合物, 含 P 的化合物, 或者碳酸酯基化合物。
- 10 3. 权利要求 1 的负极活性物质组合物, 其中所述添加剂为具有 S=O 键的化合物, 具有 P=O 键的化合物, 或者碳酸酯基化合物。
4. 权利要求 1 的负极活性物质组合物, 其中该添加剂选自乙烯基砜, SO₂, 1,3-丙烷磺内酯, 及碳酸亚乙烯酯。
5. 一种制备可充电锂电池负极的方法, 包括:
- 15 将负极活性物质, 粘合剂, 有机溶剂, 以及能够在充放电期间于负极上形成表面电解质界面膜的添加剂混合制成负极活性物质组合物;
将该负极活性物质组合物涂布在集电体上; 及
干燥所涂布的集电体。
6. 权利要求 5 的方法, 其中 所述添加剂为含 S 的化合物, 含 P 的化合物,
- 20 物, 或者碳酸酯基化合物。
7. 权利要求 5 的方法, 其中所述添加剂为具有 S=O 键的化合物, 具有 P=O 键的化合物, 或者碳酸酯基化合物。
8. 权利要求 5 的方法, 其中所述添加剂选自乙烯基砜, SO₂, 1,3-丙烷磺内酯, 及碳酸亚乙烯酯。
- 25 9. 权利要求 5 的方法, 其中所述添加剂的量按负极活性物质、粘合剂和添加剂的总重量计为 0.01~1.0%。
10. 一种可充电锂电池, 包括:
负极, 其包括含有碳质材料的负极活性物质, 粘合剂及能够在充放电期间于负极上形成固体电解质界面膜的添加剂;
- 30 正极, 其包括锂嵌入型的正极活性物质; 及
电解液。

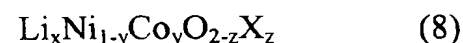
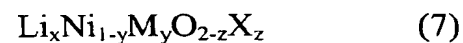
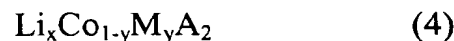
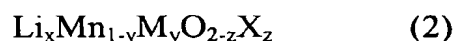
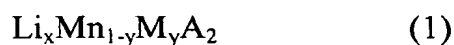
11. 权利要求 10 的可充电锂电池, 其中所述添加剂为含 S 的化合物, 含 P 的化合物, 或者碳酸酯基化合物。

12. 权利要求 10 的可充电锂电池, 其中所述添加剂为具有 S=O 键的化合物, 具有 P=O 键的化合物, 或者碳酸酯基化合物。

5 13. 权利要求 10 的可充电锂电池, 其中所述添加剂选自乙烯基砷, SO_2 , 1,3-丙烷磺内酯和碳酸亚乙烯酯。

14. 权利要求 10 的可充电锂电池, 其中所述添加剂的量按负极活性物质、粘合剂和添加剂的总重量计为 0.01~1.0%。

15 15. 权利要求 10 的可充电锂电池, 其中所述正极活性物质选自下列式 1~12 的化合物:



25 这里, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$; M 为选自 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 以及稀土元素中的至少一种元素; A 选自 O, F, S, 及 P; 且 X 选自 F, S, 及 P。

16. 一种负极活性物质组合物, 包括:

包含碳质材料的负极活性物质;

包含具有 S=O 键的化合物, 具有 P=O 键的化合物, 或者碳酸酯基化合物的添加剂;

30 粘合剂; 及
有机溶剂。

17. 权利要求 16 的负极活性物质组合物, 其中所述添加剂选自乙烯基砷, SO_2 , 1,3-丙烷磺内酯, 及碳酸亚乙烯酯。

18. 一种制备可充电锂电池负极的方法, 包括:

5 将负极活性物质, 粘合剂, 有机溶剂, 包含具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的化合物, 具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的化合物, 或者碳酸酯基化合物的添加剂混合制成负极活性物质组合物;

将该负极活性物质组合物涂布在集电体上; 及

干燥所涂布的集电体。

10 19. 权利要求 18 的方法, 其中所述添加剂选自乙烯基砷, SO_2 , 1,3-丙烷磺内酯, 及碳酸亚乙烯酯。

20. 权利要求 18 的方法, 其中所述添加剂的量按负极活性物质、粘合剂和添加剂的总重量计为 0.01~1.0%。

21. 一种可充电锂电池, 包括:

15 负极, 其包括含有碳质材料的负极活性物质, 粘合剂, 及包含具有 $\text{S}=\text{O}$ 键的化合物、具有 $\text{P}=\text{O}$ 键的化合物或碳酸酯基化合物的添加剂;

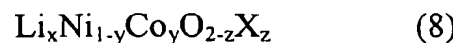
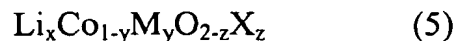
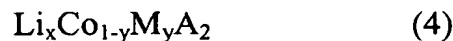
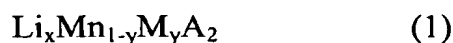
正极, 其包含锂嵌入型的正极活性物质; 及

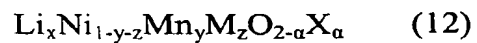
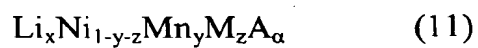
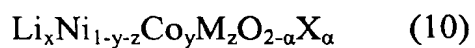
电解液。

22. 权利要求 21 的可充电锂电池, 其中所述添加剂选自乙烯基砷, SO_2 , 1,3-丙烷磺内酯, 及碳酸亚乙烯酯。

20 23. 权利要求 21 的可充电锂电池, 其中所述添加剂的量按负极活性物质、粘合剂和添加剂的总重量计为 0.01~1.0%。

24. 权利要求 21 的可充电锂电池, 其中所述正极活性物质选自下列式 1~12 的化合物:





- 5 这里, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$; M 为选自 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 以及稀土元素中的至少一种元素; A 选自 O, F, S, 及 P; 且 X 选自 F, S, 及 P。

锂电池的负极活性物质及 负极的制备方法以及这种锂电池

5

相关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 3 月 6 日提交韩国知识产权局的 2002-11952 号申请的优先权，其公开的内容引入本文作为参考。

10

技术领域

本发明涉及一种负极活性物质组合物，利用该组合物制备可充电锂电池负极的方法以及利用该组合物制备的可充电锂电池，更具体地，本发明涉及能够防止气体产生的负极活性物质组合物，采用该组合物制备可充电锂电池

15 负极的方法，以及采用该组合物制备的可充电锂电池。

背景技术

当可充电锂电池充电时，正极与负极之间开始产生电位差。这种电位差使负极表面与电解液反应，由此在负极表面上产生固体电解液界面(SEI)薄膜。SEI 薄膜有助于锂离子嵌入或从负极中脱出。但是，作为同时发生的副

20 反应，电解液的分解产生气体，从而是电池的内压升高。结果，发生电池增厚、电池容量降低的溶胀现象，而且由于变形，难于制备各种类型的长方形电池。

因此，已经努力尝试阻止气体产生。

25 尝试之一是向电解液中加入事先分解的添加剂。这可以降低所产生的气体的量，但是效果不充分，因为添加剂与负极之间的反应由于多孔负极的形态而不均匀地进行。而且，添加剂浓缩在负极表面，积极地接触电解液，使锂金属因为负极上的过电压而沉积在负极表面。这导致电池性能因子如循环寿命以及高速和低温特性的突然恶化。这还使得难于在负极表面形成 SEI 薄

30 膜，进而导致电池不稳定。

另一种尝试是在惰性气氛下通过电池的初始充电除去气体。然而，该方

法的缺点在于不经济，因为需要额外的初始充电设备。

发明内容

5 在一个实施方案中，本发明涉及可充电锂电池的负极活性物质组合物，包括负极活性物质，添加剂，粘合剂，及有机溶剂。该添加剂能够在充放电期间于负极表面形成固体表面界面薄膜。负极活性物质包含碳质材料。

本发明还提供一种制备可充电锂电池负极的方法。在该方法中，将添加剂，粘合剂，负极活性物质，及有机溶剂混合制成负极活性物质组合物，并将该组合物涂布在集电体上。

10 本发明还涉及一种可充电锂电池，包括具有添加剂和负极活性物质的负极，具有锂嵌入型正极活性物质的正极，以及电解液。

附图说明

参照下面的详述并结合附图，不仅可以更好地理解，而且可以更容易地
15 给出对本发明及其所伴随的很多优点的评价，在附图中：

图 1 示出了根据本发明实施方案的可充电锂电池。

具体实施方式

下面将详细地阐述本发明的具体实施方案，其实例说明于附图和具体的
20 实例中。下面描述具体的实施方式，以便结合附图和具体实例对本发明进行说明。

本发明涉及防止因气体产生而导致的溶胀现象，其为 SEI 薄膜制备的副反应。当电池初始充电在负极表面形成 SEI 薄膜时，这种气体产生因为负极表面与电解液之间的应而发生。

25 通常，为了克服这种缺点，已经尝试使用添加剂(气体产生抑制剂)，但是该添加剂导致电池性能恶化。

本发明所采用的材料可以在初始充电期间于负极表面形成 SEI 薄膜而不导致气体产生和电池性能恶化。

30 这种材料(下文中称之为“添加剂”)可以包括具有 S 或 P 的化合物，或者碳酸酯基化合物。具有 S 或 P 的化合物的分子结构中包含 S=O 键或 P=O 键。具有 S 或 P 的化合物的实例包括乙烯基砷，SO₂ 气体，及 1,3-丙烷磺内酯，

而碳酸酯基化合物的实例包括碳酸亚乙烯酯。作为选择,可以使用含有 SEI 薄膜组分的化合物。当添加剂加到负极活性物质组合物中时,可以在初始充电时阻止负极表面与电解液之间的反应,进而抑制气体产生,这可以防止电池厚度的增加和容量的降低。

5 本发明的负极活性物质组合物包括一种或多种碳质材料,其为众所周知的负极活性物质。也就是说,可以使用促进电化学氧化还原反应且其中可以发生锂离子之可逆嵌入和脱出的任何化合物,其实例包括无定形碳和结晶碳。无定形碳可以是软碳、硬碳、中间相沥青碳化材料或焦碳。结晶碳可以是无定形的、板状的、片状的、球状的或纤维状的天然石墨或人造石墨。

10 负极活性物质组合物包括有机溶剂。有机溶剂可以是现有技术中已知的任何溶剂,如 N-甲基吡咯烷酮。溶剂和负极活性物质的量在本发明中不是严格的,但应当足以提供适当的粘度,以使组合物容易涂布到集电体上。

负极活性物质组合物还可以包括粘合剂以将活性物质粘附到集电体上。该粘合剂可以是常规负极活性物质组合物中所使用的任何常规粘合剂,只要
15 能够溶解于所使用的溶剂。粘合剂的实例为聚偏二氟乙烯。

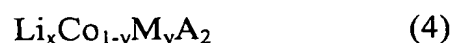
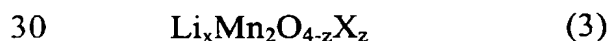
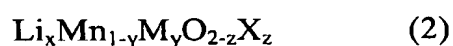
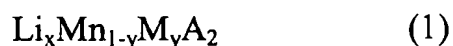
下面描述采用该组合物制备负极的方法。

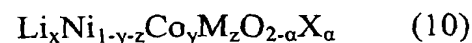
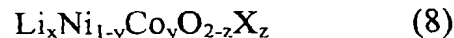
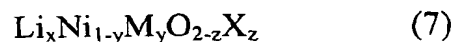
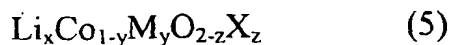
将添加剂与有机溶剂混合,并向所得混合物中加入粘合剂,由此得到粘合剂液体。向粘合剂液体中加入负极活性物质制得负极活性物质组合物。溶剂和负极活性物质的量在本发明中不是严格的,但是应当足以提供适当的粘
20 度,以便容易将组合物涂布到集电体上。

将负极活性物质组合物涂布到集电体上,制得负极活性浆状体(负极活性物质、粘合剂与添加剂的混合物)形成于集电体上的负极。添加剂的量优选为负极活性浆状体重量的 0.01~1.0%。

根据现有技术中任何已知的方法,利用负极、正极、隔板和电解液制备
25 可充电锂电池。

在一个实施方案中,正极包括锂嵌入型化合物的正极活性物质,所述锂嵌入型化合物选自下列式 1~12 的化合物:





这里, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq \alpha \leq 2$; M为选自Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 以及稀土元素中的至少一种元素; A选自O, F, S, 及P; 且X选自F, S, 及P。

电解液包括支撑盐和有机溶剂。支撑盐可以是任何盐, 只要其活化正负极之间的锂离子运动。其实例包括六氟磷酸离(LiPF_6), 四氟硼酸锂(LiBF_4), 六氟砷酸锂(LiAsF_6), 高氯酸锂(LiClO_4), 三氟甲磺酸锂($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$), 以及它们的混合物。有机溶剂可以是环状的碳酸酯如碳酸亚乙酯或碳酸亚甲酯, 或者线形的碳酸酯如碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯或碳酸甲丙酯。

根据本发明实施方案的可充电锂电池示于图1中, 并且包括外壳1, 其中装有正极3, 负极4, 及放置于正极3与负极4之间的隔板2。但是, 应当理解, 也可以采用本发明的正极活性物质构建其它的锂电池。

下面的实施例更详细地说明本发明。但是, 应当理解, 本发明并不受限于这些实施例。

实施例1

将0.22%重量的乙烯基砷加到39.91%重量的N-甲基吡咯烷酮中。将其混合大约10分钟, 使乙烯基砷完全溶解于N-甲基吡咯烷酮中。向所的混合物中加入3.59%重量的聚偏二氟乙烯粘合剂, 并混合制成粘合剂液体。向粘合剂液体中加入56.28%重量的石墨负极活性物质制得负极活性物质浆液。其后, 从浆液中除去所产生的气泡, 并将所得材料摇动老化大约10小时。结果, 制得负极活性物质浆液。

将该浆液以预定的厚度涂布在Cu集电体上并在150°C下干燥, 以蒸发N-甲基吡咯烷酮, 进而制得负极。压制并切割干燥的集电体, 然后在150°C真空干燥10分钟, 以从集电体中除去残余的N-甲基吡咯烷酮。

利用负极, LiCoO_2 正极, 及聚丙烯薄膜隔板, 制备 ICP503465A-型可充电锂电池。作为电解液, 可以使用 1M LiPF_6 的碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的溶液。

对比例1

- 5 将 3.6%重量的聚偏二氟乙烯粘合剂加到 40%重量的 N-甲基吡咯烷酮中并混合制成粘合剂液体。向所述粘合剂液体中加入 56.4%重量的石墨负极活性物质, 制得负极活性物质浆液。其后, 从浆液中除去所产生的气泡, 并将所得材料摇动老化大约 10 小时。结果, 制得负极活性物质浆液。

- 10 将该浆液以预定的厚度涂布在 Cu 集电体上并在 150°C 下干燥, 以蒸发 N-甲基吡咯烷酮, 进而制得负极。压制并切割干燥的集电体, 然后在 150°C 真空干燥 10 分钟, 以从集电体中除去残余的 N-甲基吡咯烷酮。

利用负极, LiCoO_2 正极, 及聚丙烯薄膜隔板, 制备 ICP503465A-型可充电锂电池。作为电解液, 可以使用 1M LiPF_6 的碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的溶液。

- 15 将实施例 1 和对比例 1 的可充电锂电池充电, 并测量充电前后电池的厚度。对比例 1 的电池厚度在充电之后增加了 0.8mm, 而实施例 1 的电池厚度在充电前后仅增加 0.3mm。从这些结果可以看出, 实施例 1 中所采用的添加剂可有效地抑制溶胀, 从而将常规电极的厚度增加降低 38%。

对比例2

- 20 将 3.6%重量的聚偏二氟乙烯粘合剂加到 40%重量的 N-甲基吡咯烷酮中, 并混合制得粘合剂液体。向所述粘合剂液体中加入 56.4%重量的石墨负极活性物质, 制得负极活性物质浆液。其后, 从浆液中除去所产生的气泡, 并将所得材料摇动老化大约 10 小时。结果, 制得负极活性物质浆液。

- 25 将该浆液以预定的厚度涂布在 Cu 集电体上并在 150°C 下干燥, 以蒸发 N-甲基吡咯烷酮, 进而制得负极。压制并切割干燥的集电体, 然后在 150°C 真空干燥 10 分钟, 以从集电体中除去残余的 N-甲基吡咯烷酮。

- 30 利用负极, LiCoO_2 正极, 及聚丙烯薄膜隔板, 制备 ICP503465A-型可充电锂电池。通过将烯基砵加到其中溶解了 1M LiPF_6 的混合有机溶剂(碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯)中制备电解液。按混合的有机溶剂计, 烯基砵的量为 0.75%重量。

将实施例 1 和对比例 2 的可充电锂电池充电, 并测量充电前后电池的厚

度。实施例1和对比例2的电池厚度同样增加了约0.3mm。但是，当对比例1的负极从充电的电池上分离出来时，发现负极表面完全覆盖上了锂金属，这将导致低温放电性能、高速放电性能及循环寿命特性的恶化。然而，当实施例1的负极从充电的电池上分离出来时，在负极表面未发现任何锂金属。

- 5 因此，虽然实施例1和对比例1的电池具有类似的溶胀抑制作用，但是实施例1的电池保持其性能，而对比例1的电池则性能恶化。

尽管已经参照优选实施方案对本发明进行了描述，但是本领域的技术人员应当理解，在不脱离所附权利要求书中所阐述的本发明的构思和范围的情况下，可以对本发明作出各种修改和替换。

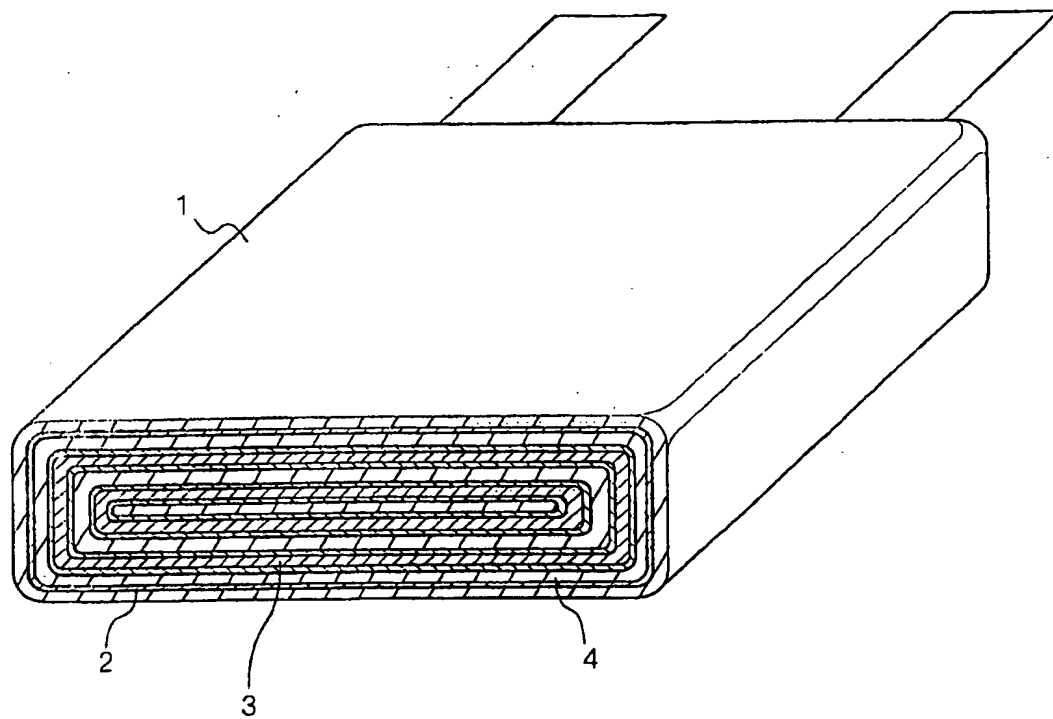


图 1